

### Verfahren zur Auftrennung eines Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auftrennung eines Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel.

5

Der Begriff C<sub>4</sub>-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C<sub>4</sub>-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten, üblicherweise in Steamcrackern, insbesondere Naphtha-Crackern oder FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einer Petroleumfraktion, wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl, erhalten. Weiterhin werden C<sub>4</sub>-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C<sub>4</sub>-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter 1,2-Butadien, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe sowie C<sub>4</sub>-Acetylene (Butine) insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt von C<sub>4</sub>-Schnitten aus Steamcrackern im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 65 Gew.-%, während der Gehalt an C<sub>4</sub>-Acetylenen (Vinylacetylen und Ethylacetylen) im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

20

Die Auftrennung von C<sub>4</sub>-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine so genannte Extraktivdestillation durchgeführt, d. h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

25

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C<sub>4</sub>-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C<sub>4</sub>-Schnittes in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig im Bereich von 20 bis 80°C und bei moderaten Drücken, häufig bei Normaldruck bis 6 bar, das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt belädt, zu denen es eine höhere Affinität hat, wogegen die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen

30

35

werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt, in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die Komponenten fraktioniert aus dem selektiven Lösungsmittel freigesetzt.

In den Verfahren zur thermischen Auftrennung von C<sub>4</sub>-Schnitten sind insbesondere dessen Komponenten C<sub>4</sub>-Acetylene problematisch, da sie einer der Hauptverursacher für das Apparate-Fowling sind sowie in weiten Konzentrationsbereichen selbstzersetzungsgefährdet sind.

Es wurden daher Verfahren zur Auftrennung von C<sub>4</sub>-Schnitten entwickelt, wonach die C<sub>4</sub>-Acetylene in einem ersten Verfahrensschritt, durch so genannte Front-end-Hydrierung, umgesetzt werden. Die Front-end-Hydrierung hat darüber hinaus den weiteren Vorteil, dass durch die Hydrierung der C<sub>4</sub>-Acetylene zusätzliches Wertprodukt 1,3-Butadien gewonnen wird.

Ein derartiges Verfahren ist in Proc.-Ethylene Prod. Conf. 5 (1996), Seiten 631 bis 636 beschrieben. Danach wird unter Verwendung eines sogenannten KLP-Katalysators, das heißt einem Katalysator, der feinverteilte Kupfer-Partikel auf einem hochreinen  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Träger mit definierter Porenstruktur enthält, ein hoher Vinylacetylenumsatz bei niedrigem Butadienverlust erreicht, bei hohen Katalysatorstandzeiten. Durch die vorgeschaltete Selektivhydrierung kann die zweistufige Butadien-Extraktivdestillation auf einen Einstufenprozeß vereinfacht sowie der apparative Aufwand in der nachgeschalteten Reindestillation um eine Trennkolonnen reduziert werden. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß eine separate Anlage zur vorgeschalteten Selektivhydrierung der acetylenischen Verunreinigungen erforderlich ist.

Aus der US 4,277,313 ist ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien bekannt, wonach zunächst eine Selektivhydrierung und anschließend eine Extraktivdestillation des 1,3-Butadiens durchgeführt werden. Die Selektivhydrierung kann in Flüssig- oder Gasphase, in Gegenwart von Katalysatoren der VIII. Gruppe des Periodensystems, beispielsweise an einem Palladium/Aluminiumoxid-Katalysator durchgeführt werden. Als Extraktionsmittel werden Dimethyl- oder Diethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Furfurol oder Acetonitril genannt. Das Verfahren weist, analog zum vorstehend beschriebenen, den Nachteil auf, daß für die vorgeschaltete Selektivhydrierung eine getrennte Anlage erforderlich ist.

Aus US 6,040,489 ist ein Verfahren zur Abtrennung von 1,3-Butadien aus einem C<sub>4</sub>-Schnitt bekannt, wobei der C<sub>4</sub>-Schnitt in einer Kolonne hydriert und mit einem Lösungsmittel selektiv extrahiert wird, aus der Kolonne ein mindestens die Butane und Butene umfassender Strom als Kopfstrom abgezogen und das mit Butadienen beladene  
5 Lösungsmittel über Sumpf abgezogen und anschließend in einer Lösungsmittel-Strippkolonne in einen butadienhaltigen Kopfstrom und einen lösungsmittelhaltigen Sumpfstrom aufgetrennt wird.

Der butadienhaltige Kopfstrom wird in einer Butadien-Destillationskolonne in einen 1,3-butadienhaltigen Kopfstrom und einen 1,2-butadienhaltigen Sumpfstrom aufgetrennt.  
10

Nach dem Verfahren der DE-A 100 22 465.2 wird ein C<sub>4</sub>-Schnitt in einer Trennwandkolonne oder in thermisch gekoppelten Kolonnen einer Extraktivdestillation sowie einer Selektivhydrierung an einem heterogenen Katalysator, unter Erhalt eines Roh-1,3-Butadienstromes, unterworfen.  
15

Die bekannten Front-end-Verfahren zur Entfernung der C<sub>4</sub>-Acetylene aus C<sub>4</sub>-Schnitten durch Selektivhydrierung an heterogenen Katalysatoren haben den Nachteil, dass die nicht unerheblichen Katalysatorkosten aufgewendet werden müssen, wobei die bekannten Katalysatoren darüber hinaus häufig keine hohen Standzeiten aufweisen. Besonders  
20 kritisch ist, dass bei Ausfall des Katalysators die gesamte Anlage zur thermischen Trennung des C<sub>4</sub>-Schnittes ausfällt.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Front-end-Abtrennung der C<sub>4</sub>-Acetylene aus C<sub>4</sub>-Schnitten zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist.  
25

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Auftrennung eines Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes, enthaltend Butane, Butene, 1,3-Butadien sowie geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter C<sub>4</sub>-Acetylene, 1,2-Butadien und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel gelöst, wonach einer ersten Extraktivdestillationskolonne der Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt im mittleren Bereich derselben und das selektive Lösungsmittel oberhalb des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes zugeführt wird. Aus der ersten Extraktivdestillationskolonne wird unterhalb der Zuführung des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes ein  
30 dampfförmiger Seitenstrom abgezogen der die C<sub>4</sub>-Acetylene und daneben 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe und selektives Lösungsmittel enthält, wobei die Konzentration der C<sub>4</sub>-Acetylene im dampfförmigen Seitenstrom unterhalb der Selbst-

zersetzungsgrenze derselben liegt, sowie ein Kopfstrom, der die im selektiven Lösungsmittel weniger als die C<sub>4</sub>-Acetylene löslichen Komponenten des C<sub>4</sub>-Schnittes enthält.

- 5 Es wurde gefunden, dass es wirtschaftlich sinnvoll und verfahrenstechnisch möglich ist, in einer Extraktivdestillationskolonne geeignete Betriebsbedingungen, insbesondere bezüglich der Art des selektiven Lösungsmittels, der Menge desselben, von Temperatur, Druck und Anzahl der theoretischen Trennstufen so einzustellen, dass man die C<sub>4</sub>-Acetylene, das heißt die Komponenten aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt, zu denen das selektive Lösungsmittel die höchste Affinität hat, selektiv abtrennen kann. Dabei handelt es sich um
- 10 eine für Extraktivdestillationen ungewöhnliche Verfahrensführung.

Ein typischer Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt aus einem Naphtha-Cracker weist die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten auf:

15

Propan	0 - 0,5
Propen	0 - 0,5
Propadien	0 - 0,5
Propin	0 - 0,5
n-Butan	3 - 10
i-Butan	1 - 3
1-Buten	10 - 20
i-Buten	10 - 30
trans-2-Buten	2 - 8
cis-2-Buten	2 - 6
1,3-Butadien	35 - 65
1,2-Butadien	0,1 - 1
Ethylacetylen	0,1 - 2
Vinylacetylen	0,1 - 3
C <sub>5</sub>	0 - 0,5

- Roh-C<sub>4</sub>-Schnitte aus Naphtha-Crackern enthalten somit überwiegend Butane, Butene und 1,3-Butadien. Darüber hinaus sind geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen enthalten. C<sub>4</sub>-Acetylene sind häufig bis zu einem Anteil von 5 Gew.-%, oder auch
- 20 bis zu 2 Gew.-% enthalten.

Für die eingangs bereits definierte Extraktivdestillation kommen als selektive Lösungsmittel generell Substanzen oder Gemische in Frage, die einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch sowie eine größere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen als zu einfachen Doppelbindungen sowie Einfachbindungen aufweisen, bevorzugt dipolare, besonders bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im Allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, bevorzugt in wässriger Lösung, insbesondere mit 8 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Bezüglich der zur Durchführung der Extraktivdestillation einsetzbaren Kolonnen gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen.

Der Kolonne wird in ihrem mittleren Bereich der C<sub>4</sub>-Schnitt und das selektive Lösungsmittel oberhalb der Zuführung des C<sub>4</sub>-Schnittes zugeführt.

Die Kolonne ist mit trennwirksamen Einbauten bestückt. Hierfür können alle bekannten Arten eingesetzt werden. Oberhalb der Zuführung des selektiven Lösungsmittels sind bevorzugt ein oder mehrere Böden angeordnet.

Erfindungsgemäß wird aus der ersten Extraktivdestillationskolonne ein Seitenstrom dampfförmig abgezogen, der die C<sub>4</sub>-Acetylene und daneben 1,3 Butadien, 1,2-Butadien, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe und selektives Lösungsmittel enthält, wobei die Kolonne in der Weise betrieben werden muss, dass die Konzentration der C<sub>4</sub>-Acetylene im dampfförmigen Seitenstrom unterhalb der Selbstersetzungsgrenze derselben liegt. Hierfür ist in der Regel eine Verdünnung auf unterhalb von 30 Mol-% C<sub>4</sub>-Acetylenen ausreichend.

Der dampfförmige Seitenstrom enthält selektives Lösungsmittel in einem Anteil, der dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die Seitenkolonne wird als reine Verstärkungskolonne betrieben und dient der Rückgewinnung von selektivem Lösungsmittel. Sie muss so betrieben werden, dass an jedem Punkt der Kolonne eine ausreichende Verdünnung der Acetylene unterhalb des selbstersetzungsgefährdeten Konzentrationsbereiches gewährleistet ist.

Aus der ersten Extraktivdestillationskolonne wird ein Kopfstrom abgezogen, der die im selektiven Lösungsmittel weniger als die C<sub>4</sub>-Acetylene löslichen Komponenten aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt enthält. Dieser Strom wird bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen bevorzugt in einer zweiten Extraktivdestillationskolonne weiter aufgearbeitet. Energetisch besonders vorteilhaft ist eine Teilkondensation, wobei der kondensierte Anteil als Rücklauf auf die Kolonne dient und der dampfförmige Anteil einer zweiten Extraktivdestillationskolonne als Feedstrom zugeführt wird, in der man die Auftrennung in Raffinat 1 und Roh-1,3-Butadien durchführt.

Der Sumpfstrom aus der ersten Extraktivdestillationskolonne, der überwiegend das selektive Lösungsmittel enthält, wird bevorzugt zur Wärmeintegration in die erste Extraktivdestillationskolonne genutzt, kondensiert und in die erste Extraktivdestillationskolonne recycelt.

Zur Wärmeintegration ist es möglich, den heißen Sumpfstrom aus der ersten Extraktivdestillationskolonne mit dem Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt abzukühlen. Zusätzlich oder alternativ ist es möglich, dass man aus der ersten Extraktivdestillationskolonne von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb des dampfförmigen Seitenabzugs liegt, Flüssigkeit oder einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmetausch mit dem Sumpfstrom aus der ersten Extraktivdestillationskolonne erwärmt und/oder verdampft und auf der selben Trennstufe oder oberhalb derselben in die erste Extraktivdestillationskolonne zurückführt, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der

Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Energiebedarf für die erste Extraktivdestillationskolonne minimal ist.

Hierbei bezeichnet der Begriff Raffinat 1 in bekannter Weise einen Butane und Butene enthaltenden Strom.

5

Als Roh-1,3-Butadien wird ein Kohlenwasserstoffgemisch bezeichnet, das das Wertprodukt 1,3-Butadien in einem Anteil von mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, Rest Verunreinigungen, enthält.

10

Bezüglich der trennwirksamen Einbauten gelten für die zweite Extraktivdestillationskolonne die Ausführungen zur ersten Extraktivdestillationskolonne analog.

15

Aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne zieht man bevorzugt einen Kopfstrom oder einen Strom in der Nähe des Kopfes der Kolonne ab, kondensiert denselben in einem Kondensator, gibt das Kondensat teilweise als Rücklauf wieder auf die zweite Extraktivdestillationskolonne auf und zieht es im übrigen als Raffinat 1 ab.

20

Aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne zieht man einen Seitenstrom ab, aus dem man bevorzugt, durch Zuführung desselben in eine zweite kurze Seitenkolonne, selektives Lösungsmittel abtrennt, das man in die zweite Extraktivdestillationskolonne recycelt und aus der man einen Kopfstrom gewinnt, den man in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgibt und im übrigen als Roh-1,3-Butadien abzieht.

25

In der zweiten Extraktivdestillationskolonne ist eine Wärmeintegration analog zur ersten Extraktivdestillationskolonne möglich, indem man aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb des Seitenabzugs liegt, Flüssigkeit oder einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmetausch mit dem Sumpfstrom aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die zweite Extraktivdestillationskolonne zurückführt, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Energiebedarf für die zweite Extraktivdestillationskolonne minimal ist.

35

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt die schematische Darstellung einer Anlage nach der Erfindung zur Auftrennung eines C<sub>4</sub>-Schnittes durch Extraktivdestillation.

5 Einer ersten Extraktivdestillationskolonne K I wird ein Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt, Strom 1, im mittleren Bereich derselben und selektives Lösungsmittel, Strom 2, oberhalb des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes zugeführt. Über einen dampfförmigen Seitenabzug wird unterhalb der Zuführung des Stromes 1 ein C<sub>4</sub>-Acetylene enthaltender Strom 3 abgezogen, der einer ersten Seitenkolonne SK I zugeführt wird. In der Seitenkolonne SK I wird destillativ ein die Acetylene enthaltender Kopfstrom 6 abgetrennt sowie ein Sumpfstrom 7, der selektives Lösungsmittel enthält und der in die erste Extraktivdestillationskolonne K I recyc-

10 liert wird.

Der Sumpfstrom 4 aus der ersten Extraktivdestillationskolonne K I, der überwiegend selektives Lösungsmittel enthält, wird zur Wärmeintegration mit einem Flüssigkeitsstrom, der aus dem unteren Bereich der ersten Extraktivdestillationskolonne K I abgezogen wird, sowie zur Vorerwärmung des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes, Strom 1, genutzt, kondensiert und abgekühlt und erneut der ersten Extraktivdestillationskolonne K I zugeführt.

15

Der Kopfstrom 5 aus der ersten Extraktivdestillationskolonne wird in einem Kondensator am Kolonnenkopf teilkondensiert, das Kondensat als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und der dampfförmige Anteil im Übrigen als Strom 8 abgezogen.

20

In der zweiten Extraktivdestillationskolonne K II wird der Strom 8 durch Gegenstromführung mit dem selektiven Lösungsmittel, Strom 14, destillativ in einen Kopfstrom 9 aufgetrennt, der kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne K II aufgegeben und im übrigen als Raffinat 1, Strom 15 abgezogen wird sowie in einen Seitenstrom 10, aus dem nach Abtrennung von Lösungsmittel in einer zweiten kurzen Seitenkolonne SK II Roh-1,3-Butadien gewonnen wird. In der zweiten Seitenkolonne SK II wird ein Kopfstrom 11 abgezogen, in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und im übrigen als Roh-1,3-Butadien, Strom 16, abgezogen sowie ein Sumpfstrom 12, der überwiegend das selektive Lösungsmittel enthält und der in die zweite Extraktivdestillationskolonne K II recyc-

25

30 liert wird. Aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne K II wird ein Sumpfstrom 13 abgezogen, zur Wärmeintegration mit einem Flüssigkeitsstrom aus dem unteren Bereich der zweiten Extraktivdestillationskolonne K II genutzt, kondensiert und anschließend erneut als Strom 14 auf die zweite Extraktivdestillationskolonne aufgegeben.

35



Ausführungsbeispiel

Einer Extraktivdestillationskolonne K I mit 28 theoretischen Trennstufen, mit Zählung der Trennstufen von unten, wird auf der 15ten theoretischen Trennstufe ein Roh-C<sub>4</sub>-  
 5 Strom, Bezugssziffer 1 in der Figur, in einem Mengenstrom von 32 t/h mit folgenden Komponenten mit Gewichtsanteilen > als jeweils 0,01 Gew.-% zugeführt:

	n-Butan	5,75
	i-Butan	2,45
10	1-Buten	13,89
	i-Buten	25,65
	trans-2-Buten	4,44
	cis-2-Buten	2,96
	1,3-Butadien	43,84
15	1,2-Butadien	0,14
	Ethylacetylen	0,13 und
	Vinylacetylen	0,74.

Die Kolonne wird bei einem Kopfdruk von 4,5 bar absolut und einer Temperatur am  
 20 Kolonnenkopf von 58,8 °C betrieben.

Auf der obersten Stufe der Extraktivdestillationskolonne K I wird ein Mengenstrom von 120 t/h des Extraktivlösungsmittels N-Methylpyrrolidon (NMP), mit 8,3 Gew.-% Wasser Strom 2, zugeführt.

25

Von der dritten theoretischen Trennstufe wird ein Mengenstrom von 224 kg/h, Bezugssziffer 3 in der Figur, mit folgenden Komponenten mit Gewichtsanteilen jeweils > 0,01 Gew.-% abgezogen:

30	1,3-Butadien	2,45
	1,2-Butadien	1,21
	Ethylacetylen	1,67
	Vinylacetylen	10,40
	Wasser	70,10 und
35	NMP	14,08.

Aus diesem Strom wird in der Seitenkolonne SK I, die als reine Verstärkungskolonnie betrieben wird, mit dem Rücklauf das Lösungsmittel ausgewaschen. Dabei wird ein Kopfstrom, Bezugsziffer 6 in der Figur, erhalten, mit folgenden Komponenten in Gewichtsanteilen von jeweils > 0,01 Gew.-%:

5		
	1,3-Butadien	3,24
	1,2-Butadien	1,60
	Ethylacetylen	2,20
	Vinylacetylen	13,56
10	C <sub>5</sub> -Kohlenwasserstoffe	0,16 und
	Wasser	79,24.

Die teuer zugekaufte Komponente N-Methylpyrrolidon des Extraktivlösungsmittels wird bis auf 1 ppm im Kopfstrom der Seitenkolonne vollständig abgetrennt und der ersten Extraktivdestillationskolonne K I erneut zugeführt.

Über den Kopfstrom der Seitenkolonne SK I können somit die Acetylene (Ethylacetylen, Vinylacetylen) praktisch ohne Verluste an der teuren Komponente N-Methylpyrrolidon aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Auftrennung eines Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes, enthaltend Butane, Butene, 1,3-Butadien sowie geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter C<sub>4</sub>-Acetylene, 1,2-Butadien und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, wobei einer ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) der Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt (1) im mittleren Bereich derselben und das selektive Lösungsmittel (2) oberhalb des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes (1) zugeführt wird und aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) unterhalb der Zuführung des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes (1) ein dampfförmiger Seitenstrom (3) abgezogen wird, der die C<sub>4</sub>-Acetylene und daneben 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe und selektives Lösungsmittel enthält, wobei die Konzentration der C<sub>4</sub>-Acetylene im dampfförmigen Seitenstrom (3) unterhalb der Selbstersetzungsgrenze derselben liegt, sowie ein Kopfstrom (5), der die im selektiven Lösungsmittel weniger als die C<sub>4</sub>-Acetylene löslichen Komponenten des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der dampfförmige Seitenstrom (3) einer ersten Seitenkolonne (SK I) zugeführt wird, aus der ein Kopfstrom (6), enthaltend die C<sub>4</sub>-Acetylene abgezogen wird, der in einem Kondensator am Kopf der ersten Seitenkolonne (SK I) kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die erste Seitenkolonne (SK I) aufgegeben und im übrigen abgezogen wird sowie ein Sumpfstrom (7), enthaltend das selektive Lösungsmittel, der der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) erneut zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) ein Sumpfstrom (4) abgezogen wird, der durch indirekten Wärmetausch mit dem Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt (1) abgekühlt, in einem Kondensator kondensiert und erneut als Strom (2) auf die erste Extraktivdestillationskolonne (K I) aufgegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb des dampfförmigen Seitenabzugs (3) liegt, Flüssigkeit oder einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmetausch mit dem Sumpfstrom (4) aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) erwärmt und/oder verdampft und auf der selben Trennstufe oder oberhalb derselben in die erste Extraktivdestillationskolonne (K I) zurückführt, wobei die Trenn-

stufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Energiebedarf für die erste Extraktivdestillationskolonne (K I) minimal ist.

- 5     5.     Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man  
den Kopfstrom (5) aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) in einem  
Kondensator am Kopf der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) kondensiert,  
teilweise als Rücklauf zurückführt und den übrigen Teil des kondensierten Kopf-  
stromes (8) einer zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II) zuführt, in der man  
10     die Auftrennung in Raffinat 1 und Roh-1,3-Butadien durchführt.
- 15     6.     Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Kondensator  
am Kopf der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) eine Teilkondensation  
durchführt, den kondensierten Anteil aus dem Kopfstrom (5) der ersten Extraktiv-  
destillationskolonne (K I) als Rücklauf verwendet und den dampfförmigen Anteil  
derselben der zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II) zuführt.
- 20     7.     Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der  
zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II) einen Kopfstrom (9) abzieht, in ei-  
nem Kondensator kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die zweite  
Extraktivdestillationskolonne (K II) gibt und im übrigen als Raffinat 1 abzieht und  
dass man aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II), unterhalb der Zu-  
führung des Stromes (8) einen Seitenstrom (10) abzieht, den man bevorzugt einer  
zweiten Seitenkolonne (SK II) zuführt, aus der man einen Kopfstrom abzieht,  
25     kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die zweite Seitenkolonne (SK II)  
aufgibt, im übrigen als Roh-1,3-Butadien-Strom abzieht sowie einen Stumpfstrom  
(12) umfassend das selektive Lösungsmittel, den man erneut der zweiten Extrak-  
tivdestillationskolonne (K II) zuführt.
- 30     8.     Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man  
aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II) von einer Trennstufe, die eine  
oder mehrere Trennstufen unterhalb des Seitenabzugs (10) liegt, Flüssigkeit oder  
einen Teilstrom der Flüssigkeit abzieht, durch indirekten Wärmetausch mit dem  
Sumpfstrom (13) aus der zweiten Extraktivdestillationskolonne (K II) erwärmt  
35     und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die  
zweite Extraktivdestillationskolonne (K II) zurückführt, wobei die Trennstufe,  
von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt

gewählt wird, dass der Energiebedarf für die zweite Extraktivdestillationkolonne (K II) minimal ist.

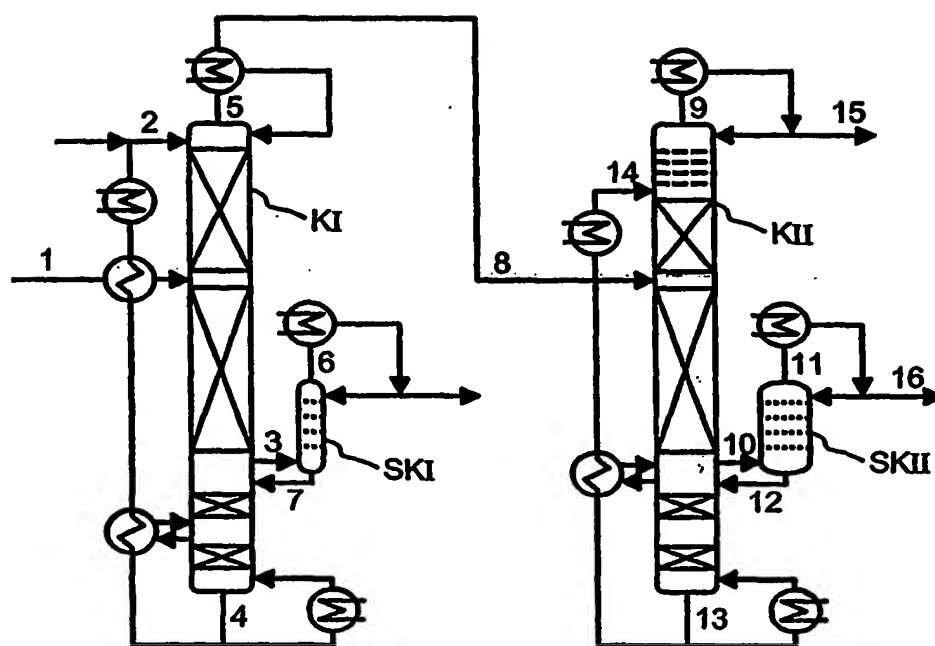


Fig. 1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Februar 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/009931 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 7/08,  
11/167

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008192

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Juli 2004 (22.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 33 756.3 24. Juli 2003 (24.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDA, Bernd  
[DE/DE]; Speyerer Str. 26, 67158 Ellerstadt (DE).

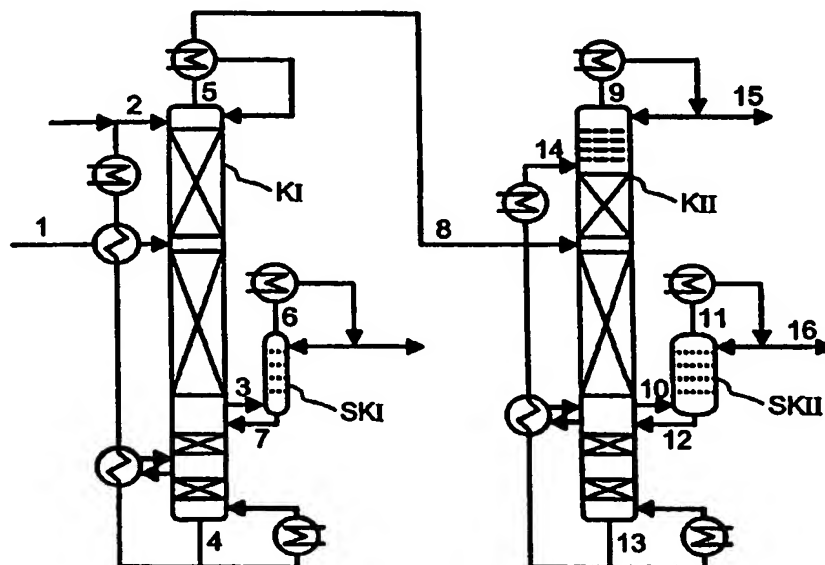
(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE SEPARATION OF A CRUDE C4 CUT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFTRENNUNG EINES ROH-C4-SCHNITTES



(57) Abstract: A method for separation of a crude C<sub>4</sub> cut, containing butane, butene, 1,3-butadiene and small amounts of other hydrocarbons, amongst which are C<sub>4</sub> acetylenes, by means of extractive distillation with a selective solvent is disclosed, whereby the crude C<sub>4</sub> cut (1) is introduced into a first extractive distillation column (K I) in the mid region thereof, the selective solvent (2) introduced above the crude C<sub>4</sub> cut (1) and a vapour sidestream (3) withdrawn from the first extractive distillation column below the introduction point of the crude C<sub>4</sub> cut (1), containing the C<sub>4</sub> acetylenes and predominantly the selective solvent as well, whereby the concentration of the C<sub>4</sub> acetylenes in the vapour sidestream (3) lies below the spontaneous decomposition level and a head stream (5) is withdrawn containing the components which are less soluble than the C<sub>4</sub> acetylenes in the selective solvent.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GI, GM, KI, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des Internationalen Recherchenberichts:** 7. April 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Auftrennung eines Roh-C4-Schnittes, enthaltend Butane, Butene, 1,3-Butadien sowie geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter C4-Acetylene, durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel vorgeschlagen, wobei einer ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) der Roh-C4-Schnitt (1) im mittleren Bereich derselben und das selektive Lösungsmittel (2) oberhalb des Roh-C4-Schnittes (1) zugeführt wird und aus der ersten Extraktivdestillationskolonne (K I) unterhalb der Zuführung des Roh-C4-Schnittes (1) ein dampfförmiger Seitenstrom (3) abgezogen wird, der die C4-Acetylene und daneben überwiegend das selektive Lösungsmittel enthält, wobei die Konzentration der C4-Acetylene im dampfförmigen Seitenstrom (3) unterhalb der Selbstzersetzungsgrenze derselben liegt, sowie ein Kopfstrom (5), der die im selektiven Lösungsmittel weniger als die C4-Acetylene löslichen Komponenten enthält.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC 1/EP2004/008192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C7/08 C07C11/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	<p>WO 2004/011406 A (ADRIAN TILL ; BASF AG (DE); HEIDA BERND (DE); HILL THOMAS (DE); KINDLE) 5 February 2004 (2004-02-05)</p> <p>page 1, line 6 - line 8 page 2, line 30 - page 3, line 15 page 3, line 28 - page 6, line 28 page 7, line 10 - line 12 page 7, line 22 - page 8, line 3 page 8, line 36 - page 9, line 21 page 9, line 35 - page 10, line 22 page 12, line 16 - page 13, line 30; claims 2,3,6,9,12</p> <p>----- -/--</p>	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2005

Date of mailing of the international search report

31/01/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008192

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) cited in the application	1,2
Y	paragraphs '0001! - '0003!, '0008!, '0012! - '0015!, '0024! - '0026!, '0028!, '0036!; claims; figures -----	3-8
X	EP 0 284 971 A (BASF AG) 5 October 1988 (1988-10-05)	1,2
Y	the whole document -----	3-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/008192

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004011406	A	05-02-2004	DE 10233620 A1 WO 2004011406 A1	12-02-2004 05-02-2004
DE 10022465	A	15-11-2001	DE 10022465 A1 AU 6741901 A BR 0110721 A CA 2408325 A1 CN 1433392 T CZ 20023681 A3 WO 0185656 A1 EP 1282586 A1 HU 0302011 A2 JP 2004514647 T US 2003181772 A1	15-11-2001 20-11-2001 10-02-2004 07-11-2001 30-07-2003 16-04-2003 15-11-2001 12-02-2003 29-09-2003 20-05-2004 25-09-2003
EP 0284971	A	05-10-1988	DE 3710434 A1 AT 66447 T BR 8801270 A CA 1313507 C DE 3864295 D1 EP 0284971 A2 JP 2113353 C JP 8025915 B JP 63255239 A KR 9606256 B1 US 4859286 A	06-10-1988 15-09-1991 25-10-1988 09-02-1993 26-09-1991 05-10-1988 21-11-1996 13-03-1996 21-10-1988 13-05-1996 22-08-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/008192

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C7/08 C07C11/167

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	<p>WO 2004/011406 A (ADRIAN TILL ; BASF AG (DE); HEIDA BERND (DE); HILL THOMAS (DE); KINDLE) 5. Februar 2004 (2004-02-05)</p> <p>Seite 1, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 15 Seite 3, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 28 Seite 7, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 7, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 3 Seite 8, Zeile 36 - Seite 9, Zeile 21 Seite 9, Zeile 35 - Seite 10, Zeile 22 Seite 12, Zeile 16 - Seite 13, Zeile 30; Ansprüche 2,3,6,9,12</p> <p>----- -/-</p>	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/008192

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) in der Anmeldung erwähnt	1,2
Y	Absätze '0001! - '0003!, '0008!, '0012! - '0015!, '0024! - '0026!, '0028!, '0036!; Ansprüche; Abbildungen -----	3-8
X	EP 0 284 971 A (BASF AG) 5. Oktober 1988 (1988-10-05)	1,2
Y	das ganze Dokument -----	3-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/008192

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2004011406	A	05-02-2004	DE	10233620 A1	12-02-2004			
			WO	2004011406 A1	05-02-2004			
<hr/>								
DE 10022465	A	15-11-2001	DE	10022465 A1	15-11-2001			
			AU	6741901 A	20-11-2001			
			BR	0110721 A	10-02-2004			
			CA	2408325 A1	07-11-2001			
			CN	1433392 T	30-07-2003			
			CZ	20023681 A3	16-04-2003			
			WO	0185656 A1	15-11-2001			
			EP	1282586 A1	12-02-2003			
			HU	0302011 A2	29-09-2003			
			JP	2004514647 T	20-05-2004			
			US	2003181772 A1	25-09-2003			
<hr/>								
EP 0284971	A	05-10-1988	DE	3710434 A1	06-10-1988			
			AT	66447 T	15-09-1991			
			BR	8801270 A	25-10-1988			
			CA	1313507 C	09-02-1993			
			DE	3864295 D1	26-09-1991			
			EP	0284971 A2	05-10-1988			
			JP	2113353 C	21-11-1996			
			JP	8025915 B	13-03-1996			
			JP	63255239 A	21-10-1988			
			KR	9606256 B1	13-05-1996			
			US	4859286 A	22-08-1989			
<hr/>								

Rest Available Copy